

日本國特許庁(JP)

●特許出願公開

◎ 公開特許公報 (A) 平1-289829

Int. Cl. 4

C 08 G 63/48
C 09 D 3/64

識別記号

NNZ
PLN

片内整理番号

6904-4 J
7039-4 J

公開 平成 7 年(1989)11月21 日

新着請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

発明の名称 **ビニル変性アルキド樹脂の製造法**

特 願 昭63-119778

錄出 順 昭63(1938)5月17日

② 宋 人 漢 京 鹿 島 郡 波 崎 町 大 字 砂 山 5 番 1 日 立 化 成 工 業 株 式 会 社 山 崎 工 場 鹿 島 分 工 場 内

◎発 明 者 後 藤 賢 天 茨城県鹿嶋市波崎町大字砂山6番1 日立化成工業株式会社
社山崎工場鹿島分工場内

⑦出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

代理人 弁理士 若林 邦彦

95 烟 花

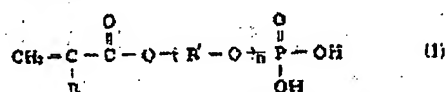
L 顯明各名稱

ビニル定性アクリド樹脂の製造法

2 許可請求の範囲

1. (A) 粘長 30~60 の半結性油あるいは結性油
 結性アムキド樹脂 20~30 重量% (固型分),
 (B) α, β-エチレン性不飽和化合物 7.5~13
 重量% (固型分) 及び

(C)一般式(1)：



特刊平1-289829(2)

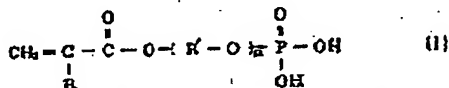
性、防水性、防錆性に優れたビニル樹脂アクリド樹脂の製造法を提供することを目的とする。

(問題を解決するための手段)

不発明は、(A)油長30~60の単結性油をもつ
比較性油質をアルキド樹脂20~60重量多(固
固分)。

(B) α , β -エタレン性不飽和化合物 7-23-23
 請求項(四)及び

(C)一般式(1):



〔式中、Rは水素又はメチル基を示し、R'はC₂H₅又はC₆H₅を示し、aは1〜2の数を示す〕で表される化合物0.5〜7重量% (固形分) を重量が100重量%になるように配合し、反応させることを特徴とするビニル酸をアルド樹脂の製造法に関する。

本発明に使用する(Δ)油長 90~100 の半乾性油
あるいは乾性油変性アルマド樹脂は、半乾性油を

炭酸ガス等の不活性ガスの存在下、150~250℃でキレン、トルエンのような溶媒を選出し、脱水しながらエスチル化反応を進めることができる。エスチル化の終点は、通常酸価及び粘度試験で容易に察することができる。

酸価が高いと、耐水性、耐アルカリ性が低下しやすいため、酸価は28以下が好ましい。また、粘度は低すぎると、ビニル化後の分子量が小さく、乾燥性が低下しやすく、高すぎると、ビニル重合アルキド樹脂を製造するに際しグル化しやすい。粘度はワニス中の固形分、油皮、水酸基／カルキヤニル基、使用する原料の組成によつて変わる。

本誘明の(Ⅱ)成分である非乾性油あるいは乾性油
誘成した下樹脂は、油度30~60と云れるが、
油度は30未満では硬化性が劣る。また、60を
超える場合は、耐食性が劣る。

本発明によつて、し油圧30~60の半粒径級
あるいは粒径法特性アキッド質物は、20~80
質量%の範囲で使用される。

(4) 油長 30 ~ 60 の半乾位にあるいは乾乾位で

るいは乾性油。例えば大豆油、アーム油、脱水性
ーシ油、ナフラー油、落葉油若しくはこれらの
脂肪酸と脂肪酸、インフタル酸、テラフタル酸、
ナトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フタル酸、
アジピン酸、セバシン酸、ハイニフク酸、トリメ
リット酸又はこれらの無水物のような多塩基酸と
ニチレングリコール、プロピレングリコール、ジ
エチレングリコール、ネオペンタメングリコール、
1,4-ブタンジオール、1,8-ヘキサジオール、
グリセリン、トリメタロールプロパン、トリメチ
ロールエタン、ペンタエリスツール等の多価アル
コール及び必要に応じて臭基香酸、イブチル安息
香酸のような一塩基酸を水酸基／カルボキシル基
（モル比）が1.1／1.0—1.6／1.0（モル比）
になるように配合してエステル化反応をすること
によつて製造することができる。エステル化反応
に際し、油を用いる時は、油とポリオールでエス
テル交換触媒を用い、200—250℃でエス
テル交換反応を行つた後、油の酸成分を加え、エス
テル化反応を行う。エステル化反応は窒素ガス、

性アルキド樹脂の使用量が20重量%未満であると、アルキド樹脂の特長である肉締感、耐腐蝕性の性質を損う。また、80重量%を越えると、本発明の目的とする変換性の向上が不十分となる。

本発明で用いる図 2, β -エチレン性不飽和化合物としては、例えばエチレン、 α -メチルエチレン、 α -エチルエチレン、 α -クロルエチレン、ビニルトルエン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 α -エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を有する不飽和化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミノ基を有する α - β -エチレン性不飽和化合物、更にアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、

特開平1-289829(3)

メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物が挙げられる。これらのうち極性を有する化合物は、例えば塗料の増粘剤、硬化重合阻害剤の場合の重合剤と併用して用いることができるので好ましい。特にヒドロキシル基を有する化合物は本発明によつて得られる樹脂を、ポリイソシアネート或いはアミノ樹脂と併用して用いる場合に有効である。

(B) α , β -エチレン性不飽和化合物中に、その全炭素に対して10重量%〜30重量%ヒドロキシル基を有する化合物を含有させることが好ましい。本発明方法において、(B) α , β -エチレン性不飽和化合物は、72.5〜13重量%の範囲で使用される。(B) α , β -エチレン性不飽和化合物の使用量(ビュル炭素量)が13重量%未満であると、本発明の目的とする乾燥性の向上が不十分となる。また、72.5重量%を超えると、アルキド樹脂の増長である内痔感、防錆性等の欠損を招く。

本発明で用いる(C)一般式(I)で示される化合物としては、例えばアジドホスホオキシニチルアク

リレート、アジドホスホオキシニチルメタクリレート、アジドホスホオキシプロピルアクリレート、アジドホスホオキシプロピルメタクリレートがある。これらのなかでアジドホスホオキシニチルメタクリレートが好ましく、このものは、ホスマーIIの商品名でユニオン・カル株式会社から市販されている。

(C)一般式(I)で示される化合物は、(C)一般式(I)で表される化合物の使用量が、4.5重量%未満であると、本発明の目的である防錆性の増進を十分確保できない。また、7重量%を超えると塗料の耐水性及び耐アルカリ性が低下する。

本発明のビュル型性アルキド樹脂は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分を適量混合し、バルク重合等、公知の方法により重合反応させることによつて得られる。例えば、反応器中に(A)成分及びキレン、トルニン等の溶剤を仕込み、80〜160℃、好ましくは120〜150℃で前記一般式(I)の化合物及び過酸化1-ブチル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を含む(B)成分を1〜5時間かけて均

一に滴下して粘度が飽和するまで反応させることにより得られる。このとき、必要に応じて重合抑制剤、例えばメルカプタン化合物、キノン類も使用できる。(B)成分は一部(A)成分と同時に仕込んで良い。

本発明により製造されたビュル型性アルキド樹脂を塗料として使用する場合には、顔料と相溶するエポキシ樹脂、アクリル樹脂、有機溶剤、硬化剤等を加えて塗料とすることもできる。更に適当な顔料等の着色剤も使用でき、本発明において制限するものではない。樹脂の希釈剤として脂肪族、エステル類、ケトン類の使用が可能である。

以上のように本発明によつて得られたビュル型性アルキド樹脂は、ポリイソシアネート、金属ドライヤ等と組合せて有機被覆塗料に、またメラミン樹脂と併用して接着剤として使用したとき、防錆性の優れた塗料にすることができる。

(実施例)

次に、実施例をあげて本発明をさらに詳しく説

明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

原料アルキド樹脂[(A)成分]の製造例1

大豆油脂肪酸750g、脱水ヒマン油脂肪酸750g、トリメチロールプロパン282g、ペンタエリスリトール53.9g、脱水フタル酸874gを500mlの四つ口フラスコにとり、窒素気流中でキシレン溶液下に150〜220℃で溶剤水を抜き取りながら反応を行った。220℃に保温中は設備で反応を監視し、酸価10.5で反応終点とした。

得られた樹脂の60%キシレン溶液の粘度は、ガードナー・ホルド粘度計でU-Vであった。

原料アルキド樹脂[(A)成分]の製造例2

脱水ヒマン油1050g、トリメチロールプロパン366g、水酸化リチウム0.10gを500mlの四つ口フラスコに仕込み、窒素ガスを通じながら240℃で1時間エステル交換反応を行った。次に脱水フタル酸1054g、トリメチロールプロパン606g及び安息香酸84gを加え、製造例

特開平1-289829(4)

1と同様にエステル化反応を行い、濃度1.55で反応終点とした。

得られた樹脂の60℃キシレン溶液の粘度は、B-Yであつた。

原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例3

大豆油384g、トリメチロールプロパン1564g、無水フタル酸1480g及び無水マレイン酸42gを5ℓの四つ口フラスコ中に仕込み、製造例1と同様にしてエステル化反応を行い、濃度1.95で反応終点とした。

得られた樹脂の60℃キシレン溶液の粘度は、Z-Yであつた。

原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例4

大豆油3770g、ペンタエリスリトール588g及び水酸化リチウム0.1gを5ℓの四つ口フラスコにとり、240℃で2時間エステル交換反応を行い、次に、無水フタル酸940g及び無水マレイン酸40gを加え、製造例1と同様にしてエステル化反応を行い、濃度1.23で反応終点とした。得られた樹脂の60℃キシレン溶液の粘度は、

gを5ℓの四つ口フラスコにとり、130℃で加熱溶解した。次に予め準備したスチレン275g、メタクリル酸メチル275g、メタクリル酸2-エチルヘキシル100g、ロスマーM50g、通気臭香酸1-ブチル21g及びキシレン300gの混合液を製造例1と同様にして反応させた。得られたビニル活性アルキド樹脂は、加熱残分5.5であつた。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はX-Y(ガードナー、25℃)、酸価は1.44を示した。

実施例3

アルキド樹脂を原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例2で製造したものに代えた以外は、実施例2と同様にして反応を行い、加熱残分5.53のビニル活性アルキド樹脂を得た。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はY-Z(ガードナー、25℃)、酸価は1.35を示した。

比較例1

実施例1のロスマー混合物のロスマーM20g

M-Nであつた。

実施例1

原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例1で得たアルキド樹脂500g(固型分)とキシレン400gを2ℓの四つ口フラスコにとり、130℃で加熱溶解した。次に、予め準備したスチレン200g、メタクリル酸メチル100g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル80g、ロスマーM(エニグミカル株式会社製アンソンドロスホキシエチルメタクリレート)20g、通気臭香酸1-ブチル120g及びキシレン200gの混合液を窒素ガス流下下に3時間かけて均一に落下し、その後140℃に昇温し、4時間反応を行い加熱残分6.25のビニル活性アルキド樹脂を得た。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はY-W(ガードナー、25℃)、酸価は6.8を示した。

実施例2

原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例1で得たアルキド樹脂300g(固型分)とキシレン500

gを5ℓの四つ口フラスコにとり、130℃で加熱溶解した。次に予め準備したスチレン275g、メタクリル酸メチル275g、メタクリル酸2-エチルヘキシル100g、ロスマーM50g、通気臭香酸1-ブチル21g及びキシレン300gの混合液を製造例1と同様にして反応させた。得られたビニル活性アルキド樹脂は、加熱残分5.5であつた。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はX-Y(ガードナー、25℃)、酸価は1.44を示した。

比較例2

アルキド樹脂を原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例3のアルキド樹脂に置き換えた以外は、実施例2と同様にして反応を行い加熱残分5.54の樹脂を得た。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はZ-Y(ガードナー、25℃)、酸価は1.41を示した。

比較例3

アルキド樹脂を原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例4のアルキド樹脂に置き換えた以外は、実施例2と同様に反応を行い加熱残分5.54の樹脂を得た。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はY-Z(ガードナー、25℃)、酸価は1.38を示した。

実施例

特開平1-289829(5)

試験材料の作成

実施例1〜3及び比較例1〜3で得たビニル炭性アルキド樹脂(50重量%)を使用して第1表に示す割合により、塗料を製造した。その際、まず、第1表に示した1成分を300mgの容器に取り、ペイントシニエで1時間分散させ、そのほかに成分を加え、塗料を調整した。製造した塗料を脱脂した0.8mm×70×150mmの冷間圧延鋼板に乾膜厚が25〜30μmになるように塗布し、25℃で7日間自然乾燥した。得られた塗膜について特性試験を行い、その結果を第2表に示した。

なお、試験は、下記の方法により行った。

① 耐水性

塗膜を乾燥後30分後に水道水(20℃)に24時間浸漬したときの外面で判定する。

② ゴパン目試験

塗膜にゴパン目状に100本の切り傷を付け、塗膜が剥離しない目数で評価する。

③ 耐ガソリン性

20℃のガソリンに4時間浸漬した後の塗膜の状態を観察した。

④ 塩水噴霧試験

試験にカフナーナイフで膜を引いた後、5%塩水が35℃で噴霧されている状態で144時間放置し、膜のふくれ等を測定する。

⑤ 張裂試験

40℃で、図9.8の環境に48時間保存した後の塗膜の状態を観察した。

第1表 塗料配合

材 料	配 合 量 (重量部)	製 造 者
ビニル炭性アルキド樹脂 (50重量%樹脂)	50.0	
キ レ レ ン	12.0	
三菱カーボン黒A100	2.5	三菱化成工業
炭素性炭酸バリウム	22.5	秀化学
K ホワイト85*	20.0	帝理工
Disparbyk 101**	0.5	Matinckod 社
ガラスビーズ	11.0	
ビニル炭性アルキド樹脂 (50重量%樹脂)	30.0	
キ レ レ ン	30.0	
6-オキソナフテン酸コバルト	0.4	
2,4-オキソナフテン酸マンガン	1.0	
ハイアロン M-1***	0.6	東亜合成化学工業

注:

* K ホワイト85=防錆顔料(リン酸アルミニウム)

** Disparbyk 101=分散助剤

*** ハイアロン M-1=かわばり防止剤(ノナルエチルケトンオキシム)

第2表 試験結果

試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
アルキド樹脂配合率(重量%)	50	50	50	50	25	70
キレレン配合率(重量%)	12	5	5	—	5	5
炭素性炭酸バリウム配合率(重量%)	22	22	22	10	40	65
炭素性炭酸バリウム配合率(分)	13	7	6	12	4	11
乾燥30分後の耐水性	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし
ゴパン目試験	100/100	100/100	100/100	80/100	100/100	100/100
耐ガソリン性(4時間浸漬)	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし
塩水噴霧試験(144時間)	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし
張裂試験(40℃, 48時間)	1~1.5	0.5~1	1~1.5	4~5	1~1.5	3~4
乾燥後 図9.8, 48時間	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし	良好なし

* 図9.8の配合率

特開平1-289829 (6)

(発明の効果)

以上の実験結果から明らかなように、本発明により製造された樹脂を用いた塗料は、従来のビニル樹脂アルキド樹脂を用いたものに比べて防錆性及び耐塩溶性が改良された塗膜を生じる。

従つて、本発明により製造されるビニル樹脂アルキド樹脂は、殊に防錆性が要求される金属塗膜用下塗り塗料あるいは一回塗り仕上げ塗料に利用することができ、その実用的効果は大きい。

代理人 弁護士 石 井 邦 彦

